

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57055947 A**

(43) Date of publication of application: **03 . 04 . 82**

(51) Int. Cl

C08L 27/00

C08K 5/09

C08K 5/52

II(C08L 27/00 , C08L 63/00)

(21) Application number: **55131296**

(22) Date of filing: **20 . 09 . 80**

(71) Applicant: **ADEKA ARGUS CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAHARA YUTAKA
TSURIGA KOJI
NISHIMURA JUN
MATSUMOTO MASAMI**

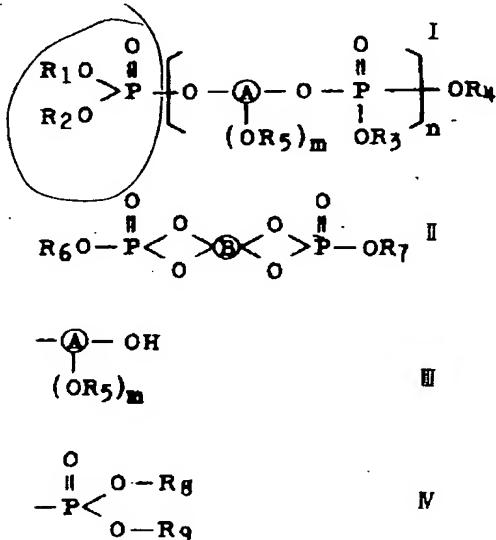
(54) STABILIZED HALOGEN-CONTAINING RESIN
COMPOSITION

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the titled resin compsn. which has excellent stability and very low toxicity, by blending metallic soaps except Cd and Pd, an epoxy compd. and a specified organophosphorus compd.

CONSTITUTION: 0.01W10pts.wt. zinc salt (A) of an org. acid such as zinc stearate, 0.01W10pts.wt. metal salt (B) (metal being selected from Group IIa) of an org. acid such as barium stearate, 0.01W10pts.wt. epoxy compd. (e.g. Araldite 502, a product of Ciba-Geigy S.A.) and/or 0.01W5pts.wt. org. phosphite compd. such as diphenyldecyl phosphite (C), and 0.01W5pts.wt. org. phosphate compd. (D) of formula I (wherein R₁WR₄ are each alkyl, aryl, a group of formula III; R₅ is H, a group of formula IV; R₈, R₉ are the same as R₁; R₅, R₆ are each alkyl, aryl; A is dihydric or trihydric phenol, alcohol residue; B is tetrahydric alcohol residue; m is 0, 1; n is 1W5), are blended with 100pts.wt. halogen-contg. resin.



⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭57—55947

⑥ Int. Cl.³
 C 08 L 27/00
 C 08 K 5/09
 5/52
 // (C 08 L 27/00
 63/00)

識別記号
 厅内整理番号
 6946—4 J
 6911—4 J
 6911—4 J
 7342—4 J

③公開 昭和57年(1982)4月3日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 13 頁)

④ 安定化されたハロゲン含有樹脂組成物

②特 願 昭55—131296
 ②出 願 昭55(1980)9月20日
 ②發明者 中原豊
 浦和市白幡1498番地アデカ・ア
 ーガス化学株式会社内
 ②發明者 釣賀宏二
 浦和市白幡1498番地アデカ・ア
 ーガス化学株式会社内

②發明者 西村純
 浦和市白幡1498番地アデカ・ア
 ーガス化学株式会社内
 ②發明者 松本正美
 浦和市白幡1498番地アデカ・ア
 ーガス化学株式会社内
 ②出願人 アデカ・アーガス化学株式会社
 東京都荒川区東尾久八丁目4番
 1号
 ②代理人 弁理士 羽鳥修

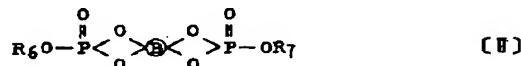
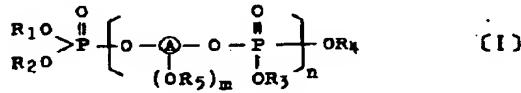
明細書

1. 発明の名称

安定化されたハロゲン含有樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ハロゲン含有樹脂に、(a)亜鉛有機酸塩、(b)第Ⅱa族金属有機酸塩、(c)エポキシ化合物及び/または有機ホスフアイト化合物及び(d)次の一般式[I]および/または[II]で示される有機ホスフェート化合物を添加してなるハロゲン含有樹脂組成物。



(式中、R₁～R₄はアルキル基、アリール基または-OHを示す。またR₁及びR₂、R₃及び(ROR₅)_m

びR₄はそれぞれ結合してアルキレン基又はアリ

ーレン基を示しても良い。R₅は水素原子また

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O}-\text{R}_6 \\ || \quad || \\ \text{R}_6 < \text{P} < \text{R}_7 \end{array}$ を示し、R₆及びR₇はR₁～R₄と同様な基を示す。R₆及びR₇はアルキル基、アリール基を示す。④は2価又は3価の多価フェノールの残基又は多価アルコールの残基を示す。⑤は4価のアルコールの残基を示す。nは0または1を示す。mは1～5を示す。)

3. 発明の詳細を説明

本発明は無毒あるいは低毒性的ハロゲン含有樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明はハロゲン含有樹脂に(a)亜鉛有機酸塩、(b)第Ⅱa族金属有機酸塩、(c)エポキシ化合物及び/又は有機ホスフアイト化合物及び(d)有機ホスフェート化合物を添加して成る安定性特に耐候性の著しく改善されたハロゲン含有樹脂組成物に関する。

一般に塩化ビニル樹脂は熱及び光に対する安定性に劣り、加熱成型加工を行なう際に主として脱塩化水素に起因する熱分解を起こし易く、加

工製品の機械的性質の低下、色調の悪化を生じ、著しい不利益をまねく欠点をもつてゐる。かかる不利益をさけるために、一種または数種の熱安定剤を該合成樹脂に添加し加工工程における劣化を抑制する必要がある。かかる目的で多くの金属石けんが使用され、熱安定性の面では、ほぼ満足すべき結果が得られている。

しかしこれらの金属石けん、特にカドミウム石けん、鉛石けんを使用した場合は毒性上の問題が大きく、これをさけるためにカドミウムあるいは鉛石けん以外の石けんの組合せあるいは非金属安定剤とを組合せることによつてある程度の熱安定性が得られて来たがカドミウム石けんあるいは鉛石けんを使用した場合に比べ熱安定性はまだ劣つてゐると同時にある種の欠点を有し安定剤としての技術的課題を満足させるには充分とはいえない。たとえば農業用塩化ビニル樹脂を非Ca、非Pb系で処方する場合、熱安定性、耐候性が著しく劣るため、通常有機ホスファイト化合物を組み合せて用いられるが、ト

残されている。

このため、従来種々の安定化助剤を組み合わせて使用することが提案されてきたが、これまで提案されてきた組み合わせはまだまだその効果が不十分でありさらに改良することが必要であつた。

すなわち従来用いられていた組み合わせ、例えば金属石けん、エポキシ化合物及び有機トリホスファイトの組み合わせは熱安定性、着色性への効果は比較的大きいが耐候性には効果が小さく、また金属石けん、有機トリホスファイトの組み合わせにさらにジフェニルホスファイトを併用することも提案されたが着色防止はある程度の効果はあるが、長期熱安定性、耐候性が劣りました、ブレートアウト性も大きく実用的には不充分であつた。

また上記配合にさらにトリクロジルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート等の有機ホスフェート化合物を組み合せてても若干耐候性を改善するがその効果はごくわずかなもので

リフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジイソデシルモノフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、テトラアルキル・ビスフェノールA・ジホスファイト等の有機ホスファイトは初期着色の改良には効果があるが、熱着色及び耐候性の改善効果は小さく、しかも耐水性に劣り実用上不充分であつた。

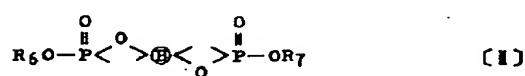
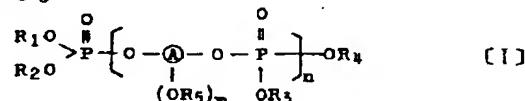
また上記金属石けんとエポキシ化合物との組合せは多量に添加するとある程度の熱安定化効果をもたらすが、白化現象を生ずる欠点がある。

またとくに最近はハロゲン含有樹脂の加工技術の進歩とともにかつて食品包装材料、食品容器等が市場に多く現われて来ていると同時に高温における成型加工時の熱分解を防ぐすぐれた無毒安定剤の要求が強く、既成型加工全般にわたる苛酷な作業条件に耐えるものが必要とされている。これに応するため毒性の少ないジオクチル錫系安定剤が開発され実用化されるに至つてはいるが、成形加工における長期作業性に問題が

あり、むしろ熱安定性を下げるという欠点を持つてゐる。

本発明者らはカドミウム、鉛以外の金属石けんを用いた安定剤に附隨する上述の欠点を解決するため研究を重ねた結果、光および熱による劣化に対してすぐれた安定性を有し、しかも毒性が非常に少ない安定剤系を開発することに成功した。

即ち、本発明は含ハロゲン樹脂に、(a)原鉛有機酸塩、(b)第Ⅱ族金属有機酸塩、(c)エポキシ化合物及び／又は有機ホスファイト化合物及び(d)次の一般式[1]および／または[2]で示される有機ホスフェート化合物を添加してなる安定化された含ハロゲン樹脂組成物を提供するものである。



(式中、 $R_1 \sim R_4$ はアルキル基、アリール基または $-④-OH$ を示す。また R_1 及び R_2 、 R_3 及び $(OR_5)_m$
 R_4 はそれぞれ結合してアルキレン基又はアリーレン基を示しても良い。 R_5 は水素原子または
 O
 $\text{---P} \left(\begin{matrix} O & R_8 \\ || & \\ O & R_9 \end{matrix} \right) \text{---}$ を示し、 R_8 及び R_9 は $R_1 \sim R_4$ と同様な基を示す。 R_6 及び R_7 は、アルキル基、アリール基を示す。 $④$ は2価又は3価の多価フェノールの残基又は、多価アルコールの残基を示す。 $⑤$ は4価のアルコールの残基を示す。 m は0または1を示す。 n は1～5を示す。)

本発明において使用する有機酸の金属塩を構成するカルボン酸としては、カブロン酸、ベラルゴン酸、ラクリン酸、2-エチルヘキシル酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ウンデシレン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレイン酸、ネオデカン酸、オレイン酸、ステアリン酸、インデカン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ケトステアリン酸、クロロステアリン酸、フェニルステアリン酸、ア

ノール、イソアミルフェノール、イソオクチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、 t -ノニルフェノール、デシルフェノール、 t -ドデシルフェノール、 t -オクチルフェノール、オクチルフェノール、イソヘキシルフェノール、オクタデシルフェノール、ジイソブチルフェノール、メチルプロピルフェノール、メチル- t -オクチルフェノール、ジ- t -ノニルフェノール、ジ- t -ドデシルフェノールなどがあげられる。

金属成分としては亜鉛、及びバリウム、カルシウム、マグネシウム及びストロンチウム等の第Ⅱ族金属が含まれる。これら金属塩の添加量は樹脂100重量部に対してそれぞれ0.01～1.0重量部、好ましくは0.1～3重量部である。

本発明で用いられるエポキシ化合物としてはアラルダイト502(チバガイギー社製:エポキシ当量233～250)、アラルダイト508(同:400～455)、エピクロン850(大日

ラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、プラシジン酸及び類似酸並びに獸脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、桐油脂肪酸、大豆脂肪酸及び綿実油脂肪酸の如き天然に産出する上記の酸の混合物、安息香酸、クロル安息香酸、トルイル酸、サリチル酸、 p - t -ブチル安息香酸、 $5-t$ -オクチルサリチル酸、ナフテン酸、キシリル酸、エチル安息香酸、イソブロビル安息香酸、ジ- t -ブチル安息香酸、プロモ安息香酸、モノブチルマレート、モノデシルフタレート、シクロヘキサンカルボン酸、などがあげられる。

またフェノール類も有機酸として有用である。例えばフェノール、クレゾール、エチルフェノール、ジメチルフェノール、イソブロビルフェノール、シクロヘキシルフェノール、 t -ブチルフェノール、フェニルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、メチル- t -オクチルフェノール、テトラメチルフェノール、ポリ(ジ-ベンタ)イソブロビルフェノール、ジイソブロビル- m -クレゾール、ブチルフェ

本インキ化学製:184～194)、エピクロン830(同:170～190)、エピコート828(シエル社製:184～194)、エピコート834(同:230～270)、スミエポキシELA-128(住友化学製:184～194)、EP-4100(旭電化製:180～200)、EP-11(同:230～245)、EP-13(同:185～195)などのビスフェノール型エポキシ樹脂DEN431(ダウ社製:エポキシ当量172～179)、DEN438(同:175～182)、エピクロンN-740(大日本インキ化学製:170～190)、エピクロンN-680(同:220～240)、CIBA EPN 1139(チバガイギー社:172～179)、CIBA ECN 1273(同:約225)などのノボラツク型エポキシ樹脂及びエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化魚油、エポキシ化トール油脂肪酸エステル、エポキシ化牛脂油、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシステアリン酸メチル、-ブチル、-2-エチルヘキシル、-ステ

アリル、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化サフラワー油、エポキシ化アマニ油脂脂肪酸ブチル、3-(2-キセノキシ)-1,2-エポキシプロパン、ビスフェノール・A・ジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロベンタジエンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシル-6-メチルエポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどのエポキシ化合物があげられる。

これらエポキシ化合物の添加量は樹脂100重量部に対し0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

本発明で用いられる有機ホスフアイト化合物としては、ジフェニルデシルホスフアイト、トリフェニルホスフアイト、トリス-ノニルフェニルホスフアイト、トリデシルホスフアイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフアイト、トリブチルホスフアイト、ジラクリルアシドホスフアイト、ジブチルアシドホスフアイト、ト

リス(ジノニルフェニル)ホスフアイト、トリラウリルトリオホスフアイト、トリラクリルホスフアイト、トリステアリルホスフアイト、ビス(ネオベンチルグリコール)-1,4-シクロヘキサンジメチルホスフアイト、ジステアリルベンタエリスリトールジホスフアイト、ジイソデシルベンタエリスリトールジホスフアイト、ジフェニルアシドホスフアイト、トリス(ラクリル-2-オエチル)ホスフアイト、テトラ(C₁₂~15混合アルキル)4,4-イソブロピリデンジフェニルジホスフアイト、ビス(2-シクロヘキシルフェニル)アシドホスフアイト、ビス(2,4-ジ-第3ブチルフェニル)アシドホスフアイト、ビス(2,4-ジ-ジ-第3ブチルフェニル)シクロヘキシルホスフアイト、ジ(トリデシル)・ジ(2-シクロヘキシルフェニル)・水添ビスフェノールA・ジホスフアイト、ブロキシエトキシエチル・ジフェニルホスフアイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスフアイト、トリス(モノ、ジ混合ノニル

フェニル)ホスフアイト、水素化-4,4-イソブロピリデンジフェノールポリホスフアイト、ジ(ノニルフェニル)4,4-イソブロピリデンビス-(2-第3ブチルフェノール)ホスフアイト、フェニル-4,4-イソブロピリデンジフェノール・ベンタエリスリトールジホスフアイト、フェニルジイソデシルホスフアイト、トリス(2,4-ジ-ジ-第3ブチルフェニル)ホスフアイト、フェニル・ベンタエリスリトールジホスフアイト、ビス(2,6-ジ-セ-ブチル-4-メチルフェニル)オクタデシルホスフアイト、ビス(2,4-ジ-セ-ブチルフェニル)・ジステアリル・ビスフェノールA・ジホスフアイトなどがあげられる。

これら有機ホスフアイト化合物の添加量は樹脂100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.1~3重量部である。

前記一般式[I]および[I']においてR₁~R₄またはR₆~R₉で示されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソブロピル、ブ

チル、セ-ブチル、イソブチル、アミル、セ-アミル、イソアミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ラクリル、トリデシル、ヘプタデシル、ステアリル、シクロベンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、1-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、ベンジル、フェニルエチル等が挙げられる。

アリール基としてはフェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ブチルフェニル、セ-ブチルフェニル、セ-オクチルフェニル、オクチルフェニル、イソオクチルフェニル、ノニルフェニル、ジノニルフェニル、ジ-セ-ブチルフェニル、シクロヘキシルフェニル、メチルジ-セ-ブチルフェニル等が挙げられる。

④(OH)_{2+m}で示される2価または3価のフェノールとしては例えばハイドロキノン、2,5-ジ-第3ブチルハイドロキノン、2,3,6-トリメチルハイドロキノン、2-メチルレゾルシ

ン、2,6-ジ-第3ブチルレゾルシン、2,2'-
-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチル
フェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エ
チル-6-第3ブチルフェノール)、2,2'-
メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチル
シクロヘキシル)フェノール]、2,2'- α -
ブチリデンビス(4,6-ジ-メチルフェノー
ル)、ビス-1,1-(2-ヒドロキシ-5,
5'-ジ-メチルフェニル)-3,5,5-トリメ
チルヘキサン、2,2'-シクロヘキシリデンビ
ス(4-エチル-6-第3ブチルフェノール)、
2,2'-イソプロピルベンジリデン-ビス(4
-エチル-6-第3ブチルフェノール)、2,2'-
-テオビス(4-第3ブチル-6-メチルフェ
ノール)、2,2'-テオビス(4-メチル-6
-第3ブチルフェノール)、2,2'-テオビス
(4,6-ジ-第3ブチルフェノール)、4,4'-
-メチレンビス(2-メチル-6-第3ブチル
フェノール)、ビスフェノールA、4,4'-イ
ソプロピリデンビス(2-フェニルエチルフェ

えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、オクエチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-フェニルジメタノール、水添ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどがあげられる。

⑧ $(\text{CH}_2\text{OH})_4$ で示される 4 項のアルコールとしては例えば、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、テトラメチロールシクロヘキサノールなどがあげられる。

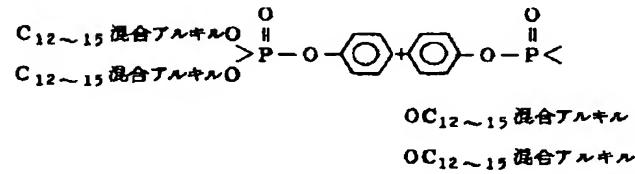
本発明において用いられる一般式[1]又は[2]で表わされる化合物の代表例を次の第1表に示す。

ノール)、4, 4'-n-ブチリデンビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフエノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-第3ブチルフェノール)、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-シクロヘキシルフェノール)、4, 4'-ベンジリデンビス(2-第3ブチル-5-メチルフェノール)、4, 4'-オキソビス(3-メチル-6-イソプロピルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)、4, 4'-スルホビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3ブチルベンジル)スルトイド、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-第3ブチルフェニル)ブタン、2, 2-ビス(5'-第3ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-4-(5', 5'-ジ-第3-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブタンなどがあげられる。

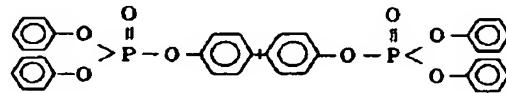
また2価または3価のアルコールとしては例

第 1 表

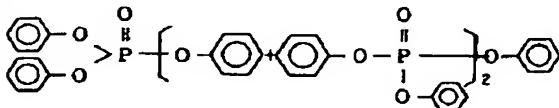
1



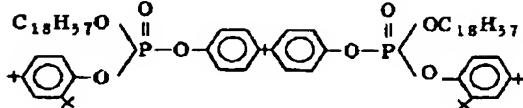
62

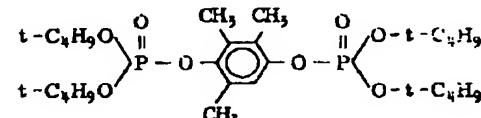
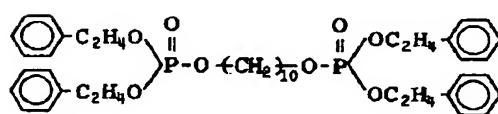
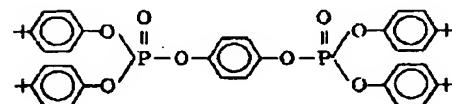
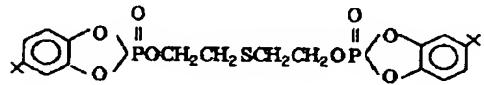
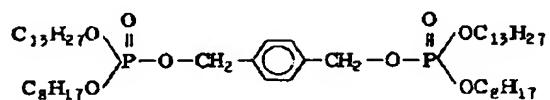
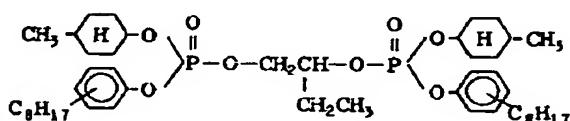
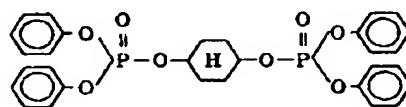
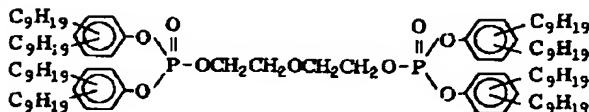
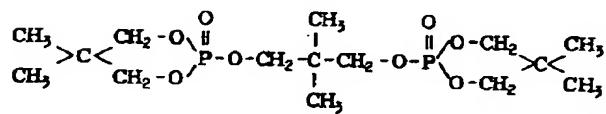
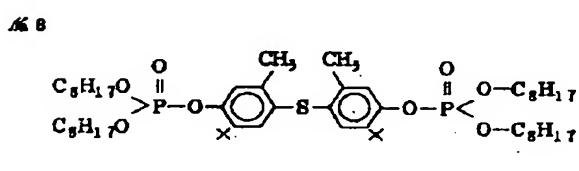
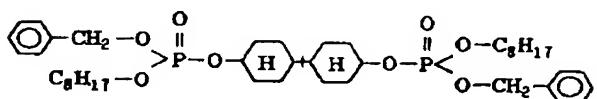
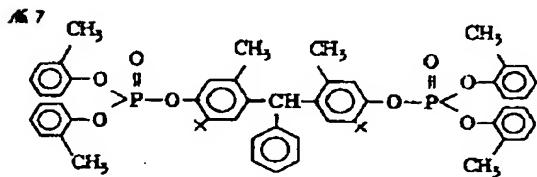
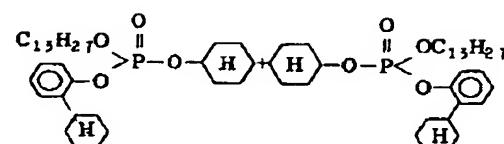
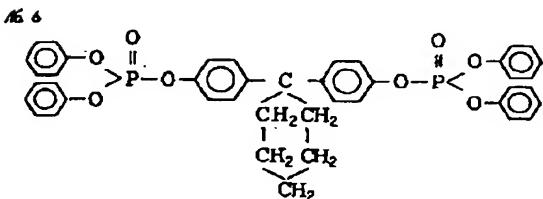
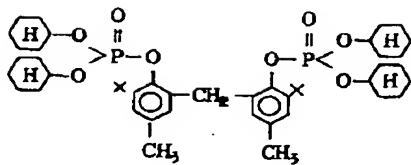
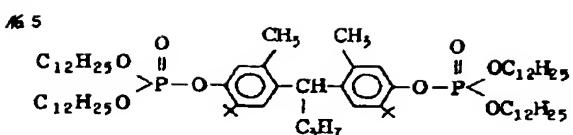


六三

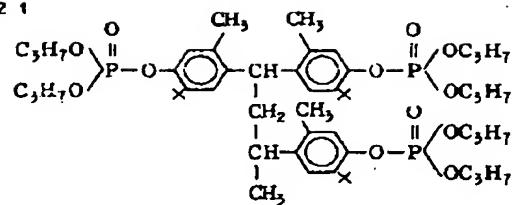


154

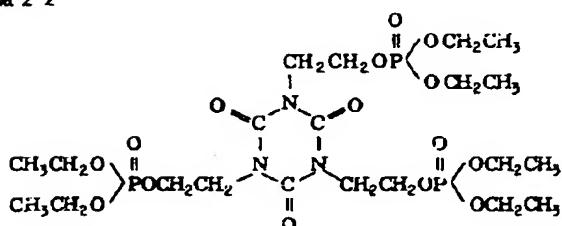




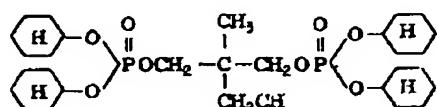
A621



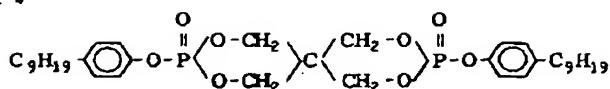
A622



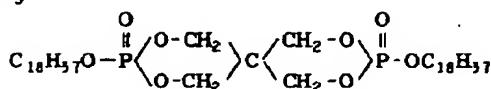
A623



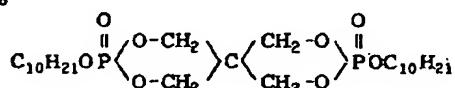
A624



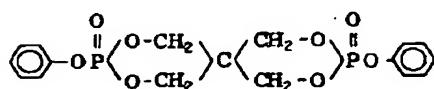
A625



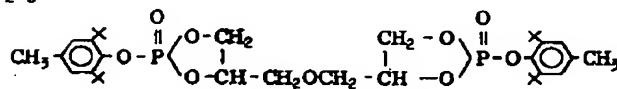
A626



A627



A628



これらのホスフェート化合物は、例えばオキシ塩化リンとアルコール類および／又はフェノール類の混合物と反応させるか、リン酸低級アルキルエステルまたはリン酸トリフエニルとアルコール類および／又はフェノール類の混合物とエステル交換せるか、相当する有機亜リン酸化合物の酸化により容易に合成することができる。

次にホスフェート化合物の具体的な合成例を示す。

合成例 第1化合物(第1表)の製法

43.0 g のテトラ (C₁₂~₁₅ 混合アルキル)・ビスフェノールA・ジホスファイトを 150 mL の酢酸／ジエチルエーテル (1/2) 混合溶媒に溶解し、10~20°Cでかくはんしながら9.87%の過酸化水素30%水溶液をゆっくりと滴下した。滴下完了後さらに10~20°Cで30分間反応を継続した後、硫酸水素ナトリウム2%水溶液、水酸化ナトリウム2%水溶液及び水で洗浄、乾燥脱溶媒した結果、無色粘稠液状のテ

トラ (C₁₂~₁₅ 混合アルキル)・ビスフェノールA・ジホスフェートを得た。赤外線吸収スペクトル：

865cm⁻¹ の 5 価 P=O 伸縮振動の吸収が消滅し、955cm⁻¹ の 5 価 P-O 伸縮振動と 1290cm⁻¹ の遊離の P=O 伸縮振動の吸収が出現した。

上記ホスフェート化合物の添加量は限定されるものではないが、好ましくはハロゲン含有樹脂 100 重量部に対して 0.01~5 重量部が使用でき、より好ましくは 0.05~3 重量部が使用できる。

本発明組成物に他の添加剤を加え更にその性能の向上をはかる事が行なわれて良いことは勿論であり、これらの他の添加剤としては例えば可塑剤、酸化防止剤、光安定剤、架橋剤、充てん剤、他の有機ホスフェート化合物、赤外線吸収剤、顔料、帶電防止剤、防曇剤、ブレートアウト防止剤、表面処理剤、滑剤、難燃剤、螢光剤、防黴剤、殺菌剤、光劣化剤、非金属安定剤、加工助剤、離型剤などを包含させることができる。

本発明に用いられるハロゲンを含有する重合体としては次のようなものがある。例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-ステレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩素化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-ステレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-ステレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニルブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル

共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニルなどの含ハロゲン合成樹脂、若しくはこれらの樹脂類とポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-5-メチルブテンなどのα-オレフィン重合体又はエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリステレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ステレンと他の单量体（例えば無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリルなど）との共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体とのブレンド品、ブロジク共重合体又はグラフト共重合体などをあげることができる。

次に実施例によつて具体的に説明する。しかしながら、本発明は次に挙げられた実施例によつて限定されるものではない。尚、各実施例における表中プレートアウト性はウォッテングレ

ツド法による、プレートアウトした色素の ppm
で示した。

実施例 1

本発明組成物の安定化効果をみるために、次の配合に第2表記載の化合物を加え、高級ロールで厚さ1mmのシートを作成し、190℃における熱安定性試験、透明性、初期着色性、プレートアウト性及びブリード性の試験を行なつた。また同時にウェザロメーターによる耐候性試験を行なつた。その結果を次の第2表に示す。

＜配合＞

ポリ塩化ビニル (ビニカ57H)	100	質量部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	5.0	
エボキシ化合物 (Mark Ep-13)	2.0	
ジフェニルデシルホスファイト	1.0	
Zn-ステアレート	0.6	
Ba-ステアレート	0.4	
Ba-ノニルフェネート	0.5	
ソルビタンモノパルミテート	2.0	
メチレンビスステアリルアミド	0.3	
有機ホスファート化合物 (第2表)	1.0	

第 2 表

No.	有機ホスフエート化合物	熱安定性 (190°C)分	初期 色性	透明性	ブレート アウト性	耐候性時間	ブリード性
比較例 1-1	水	100	普通	普通	80	1200	+
1-2	水 / RD-13 4.0 質量部ジフエニル デシルホスフアイトなし)	75	普通	劣る	95	700	+
1-3	水 / (第1表) 4.0 質量部(RD-13, ジフエニルデシルホスフアイトなし)	45	やや劣る	やや劣る	80	1100	+
1-4	ジオクチルフエニルホスフエート	90	普通	普通	60	1500	+++
1-5	ジフエニル・ビスフェノールA・ジア シドホスフエート	90	普通	普通	70	1400	+
実物例 1-1	No. 1 (第1表, RD-13なし)	100	良好	良好	45	2600	-
1-2	No. 1 (第1表, ジフエニルデシルホ スフアイトなし)	100	-	-	50	2500	-
1-3	No. 1 (第1表)	120	やや良好	やや良好	20	3200	-
1-4	No. 2 (-)	120	-	-	25	3000	-
1-5	No. 4 (-)	120	-	-	20	3200	-
1-6	No. 8 (-)	120	-	-	25	3100	-
1-7	No. 11 (-)	120	-	-	30	3200	-
1-8	No. 12 (-)	120	-	-	25	3000	-
1-9	No. 17 (-)	110	-	-	35	2900	-
1-10	No. 20 (-)	120	-	-	35	2900	-
1-11	No. 24 (-)	120	-	-	20	3200	-
1-12	No. 27 (-)	120	-	-	25	3100	-

※：+ ブリード有り。 - ブリード無し

実施例 2

本発明組成物の安定化効果をみるために、次の配合に第3表記の化合物を加え、混練ローラで厚さ1mmのシートを作成し、190°Cにおける熱安定性試験、透明性、初期着色性、ブレートアウト性及びブリード性の試験を行なつた。
また同時にウエザロメーターによる耐候性試験を行なつた。その結果を次の第3表に示す。

<配合>

ポリ塩化ビニル (ビニカルH)	100 質量部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	4.5
エポキシ化合物 (エピコート828)	1.0
トリスノニルフエニルホスフアイト	1.0
Zn-ステアレート	0.6
Ba-ステアレート	0.4
Ba-ノニルフェネート	0.5
ソルビタンモノパルミテート	2.0
メチレンビスステアリルアミド	0.3
有機ホスフエート化合物 (第3表)	5.0

第 3 表

N _{o.}	有機ホスフェート化合物	熱安定性 (190°C)分	初期着色性	透明性	プレート アウト性	耐候性 時間	ブリード性
比較例 2-1	なし	95	普通	普通	75	1000	+
2-2	No. 10(第1表、エピコート828、トリスノニルフェニルホスファイトなし)	45	やや劣る	やや劣る	95	1200	+++
2-3	トリクロレジルホスフェート(エピコート828、トリスノニルフェニルホスファイトなし)	45	やや劣る	やや劣る	95	1100	+++
2-4	トリクロレジルホスフェート	70	普通	普通	75	1900	+
実施例 2-1	No. 3(第1表)	110	極めて良好	極めて良好	25	3200	-
2-2	No. 5(第1表)	110	-	-	20	3200	-
2-3	No. 10(第1表、エピコート828なし)	105	良好	良好	45	2800	-
2-4	No. 10(第1表、トリスノニルフェニルホスファイトなし)	95	-	-	50	2600	-
2-5	No. 10(第1表)	110	極めて良好	極めて良好	20	3400	-
2-6	No. 13()	110	-	-	30	3000	-
2-7	No. 15()	110	-	-	30	3100	-
2-8	No. 18()	110	-	-	55	3000	-
2-9	No. 21()	110	-	-	25	3300	-
2-10	No. 22()	110	-	-	25	3200	-
2-11	No. 25()	110	-	-	20	3200	-
2-12	No. 26()	110	-	-	25	3300	-

実施例 3

次の配合により有機ホスファイト化合物の種類を変えて実施例 1 と同様の試験を行なつた。結果を第 4 表に示す。

<配合>

ポリ塩化ビニル(ビニロン4000M-5)	100	重量部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	4.5	
有機ホスフェート化合物 No. 1(第1表)	5	
エピコート828	5	
Zn-ステアレート	0.5	
Ca-ステアレート	1.0	
Mg-オクトエート	0.3	
エチレンビスステアリルアミド	0.3	
ソルビタンモノステアレート	2.5	
有機ホスファイト化合物(第4表)	0.6	

第 4 表

No.	有機ホスファイト化合物	熱安定性 (190°C)	初期着色性	ブレート アウト性	耐候性
比較例 3-1	トリフエニルホスファイト（有機ホスフェート化合物No. 1 の代りにトリクロレジルホスフェート 5 重量部）	90 分	劣る	160	1500 時間
実施例 3-1	トリフエニルホスファイト（エピコート 828 なし）	105	良好	40	1800
3-2	トリフエニルホスファイト	120	非常に良好	35	2200
3-3	トリスノニルフェニルホスファイト	120	✓	40	2400
3-4	トリステアリルホスファイト	120	✓	45	2500
3-5	オクチルジフェニルホスファイト	135	✓	35	2800
3-6	ジフェニルイソデシルホスファイト	>135	✓	50	2600
3-7	ブトキシエトキシエチル・ジフェニルホスファイト	135	✓	55	250
3-8	トリス(2,4-ジ- <i>n</i> -ブチルフェニル)ホスファイト	120	✓	40	2400
3-9	テトラ(C ₁₂ ~15アルキル)ビスフェノールAジホスファイト	135	✓	45	2600
3-10	ジ(ノニルフェニル)・4,4'-イソプロピリデンビス(2-第3ブチルフェノール)ホスファイト	120	✓	30	2200
3-11	フェニル・ビスフェノールA・ベンタエリスリトールジホスファイト	135	✓	35	2100
3-12	水添ビスフェノールAボリホスファイト	120	✓	40	2500
3-13	[オクチルジフェニルホスファイト 0.3 重量部 ジフェニルアシッドホスファイト 0.3 重量部]	135	✓	30	2200
3-14	ジイソデシルベンタエリスリトールジホスファイト	120	✓	35	2000
3-15	2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル-4-メチルフェニル・フェニルベンタエリスリトールジホスファイト	120	✓	40	2300
3-16	ビス(2,4-ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)・ジステアリル・ビスフェノールAジホスファイト	>135	✓	45	2700

実施例 4

本発明組成物の安定化効果を見るために、次の配合により、混練ロールで厚さ 1 mm のシートを作成し、190°Cにおける熱劣化試験及び初期着色の試験を行なつた。その結果を次の第5表に示す。

<配合>

PVC (Geon 103 EP)	100 重量部
ジオクチルフタレート	4.8
エポキシ化合物 (第5表)	1.0
Ca - ステアレート	1.0
Zn - ステアレート	0.2
有機ホスフェート化合物 ▲10 (第1表)	0.5
ジステアリル・ベンタエリスリトール ジホスファイト	0.5

* 但し初期着色及び熱着色はハンター比色計による黄色度を示す。

第 5 表

No.	エポキシ化合物	初期着色	熱着色 (190°C)	熱安定性 (190°C)
比較例 4-1	エピコート 828 (有機ホスフェート化合物▲10 なし)	3.4	5.5	60
実施例 4-1	エピコート 828 (ジステアリルベンタエリスリトールジホスファイトなし)	1.8	2.7	100
4-2	エピコート 828	1.3	1.8	120
4-3	アラルダイト 508	1.2	1.6	120
4-4	EP-4100	1.3	1.6	120
4-5	CIBAECN 1273	1.3	1.7	120
4-6	エポキシ化ボリブタジエン	1.5	2.0	110
4-7	エポキシ化魚油	1.7	2.2	105
4-8	エポキシ化大豆油	1.6	2.0	115
4-9	エポキシ化アマニ油	1.6	2.1	115
4-10	トリス(エポキシプロピル) イソシアレート	1.7	2.2	105
4-11	エポキシステアリン酸オクチル	1.5	2.0	110
4-12	ビニルシクロヘキセン・ジエポキサイド	1.5	1.9	110

第 6 表

実施例 5

本発明組成物の安定化効果をみるとために、次の配合により、混練ロールで厚さ1mmのシートを作成し、190°Cにおける熱劣化試験及び初期着色の試験を行なつた。その結果を次の第6表に示す。

<配合>

PVC (Geon 105 EP)	100 重量部
ジオクチルフタレート	4.8
アラルダイト502	1.0
2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル・フェニル・ベンタエリスリトールジホスファイト	0.5
Ca - ステアレート	0.8
Zn - ステアレート	0.2
有機ホスフェート化合物 (第6表)	1.0

* 但し初期着色及び熱着色はハンター比色計による黄色度を示す。

番	有機ホスフェート化合物	初期着色	熱着色 (190°C)	熱安定性 (190°C)
比較例				分
5-1	なし	3.2	4.6	55
5-2	ジ(2-シクロヘキシルフェニル)・水添ビスフェノールA・ジアシドホスフェート	3.0	4.5	60
5-5	トリクロレジルホスフェート			
実施例				
5-1	底1 (第1表)	1.3	1.6	115
5-2	底3 ()	1.3	1.8	115
5-3	底6 ()	1.6	2.4	100
5-4	底10 ()	1.2	1.6	120
5-5	底12 ()	1.4	1.9	110
5-6	底16 ()	1.5	1.9	115
5-7	底17 ()	1.6	2.8	100
5-8	底20 ()	1.5	2.0	105
5-9	底22 ()	1.4	1.7	110
5-10	底26 ()	1.3	1.6	115

第 7 表

実施例 6

次の硬質配合により、実施例3と同様に試験を行なつた。またプレートアウト性の試験も行なつた。その結果を第7表に示す。

<配合>

PVC (Geon 105 EP8)	100 重量部
エポキシ化アマニ油	1.0
ブトキシエトキシエチル・ジフェニルホスファイト	0.5
Mg - ステアレート	0.2
Ca - ステアレート	1.0
Zn - ステアレート	0.4
有機ホスフェート化合物 (第7表)	0.5

番	有機ホスフェート化合物	初期着色	熱着色 (190°C)	熱安定性 (190°C)	プレートアウト
比較例					
6-1	なし	4.5	6.5	60	75
6-2	トリクロレジルホスフェート	4.2	6.1	55	70
6-3	オクチルジフェニルホスフェート			55	
実施例					
6-1	底2 (第1表)	1.0	1.2	120	15
6-2	底7 ()	1.2	1.5	110	20
6-3	底9 ()	1.1	1.2	115	20
6-4	底10 ()	0.8	1.2	120	15
6-5	底15 ()	1.3	1.8	110	30
6-6	底18 ()	1.1	1.5	115	25
6-7	底19 ()	1.2	1.5	105	20
6-8	底23 ()	1.2	1.5	115	25
6-9	底24 ()	1.1	1.3	115	20
6-10	底27 ()	1.2	1.6	110	25
6-11	底27 (第1表、ブトキシエトキシエチル・ジフェニルホスファイトなし)	1.8	2.4	95	30

実施例 7

PVC-MBS ポリマーブレンドにおける効果をみるために、次の配合によりシートを作成し、190°Cにおける熱安定性試験及び初期着色性試験を行なつた。その結果を第8表に示す。

<配合>

PVC (Geon 105 EP-8)	100	重量部
MBS (メチルメタクリレート-ブタジエン-ステレン重合体)	1.0	
エボキシ化大豆油	1.0	
ビス(2-シクロヘキシルフェニル) アシドホスファイト	1.0	
ステアリン酸	0.5	
Zn-トルエート	0.4	
Ba-ノニルフェノレート	0.7	
有機ホスフェート化合物 (第8表)	0.5	

第 8 表

■	有機ホスフェート化合物	初期着色	熱安定性 (190°C)
比較例			分
7-1	なし	普通	105
7-2	トリクレジルホスフェート	#	95
実施例			
7-1	■ 1 (第1表)	非常に良好	>120
7-2	■ 4 (#)	#	>120
7-3	■ 5 (#)	#	>120
7-4	■ 8 (#)	#	>120
7-5	■ 11 (#)	#	>120
7-6	■ 14 (#)	#	>120
7-7	■ 16 (#)	#	>120
7-8	■ 21 (#)	#	>120
7-9	■ 25 (第1表、エボキシ化 大豆油なし)	良好	120
7-10	■ 25 (第1表、ビス(2- シクロヘキシルフェ ニル)アシドホス ファイトなし)	#	>120
7-11	■ 25 (第1表)	非常に良好	>120
7-12	■ 28 (#)	#	>120